

REC'D 17 JAN 2005
WIPO PCT

PA 1250250

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

November 19, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/539,583

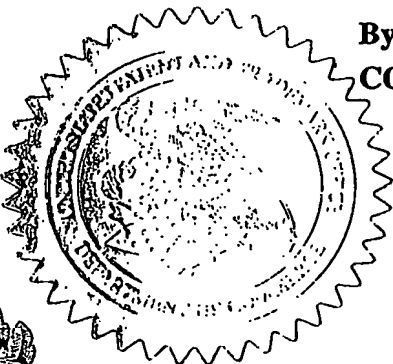
FILING DATE: January 29, 2004

EP 04/52942

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



P. SWAIN
Certifying Officer

BEST AVAILABLE COPY

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53(c).

Docket Number 248077US0PROV

INVENTOR(s)/APPLICANT(s)

LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)
STREBELLE	Michel		Brussels, Belgium

☐ Additional inventors are named on separately numbered sheets attached hereto.

TITLE OF THE INVENTION (280 CHARACTERS MAX)

CATALYSEUR ET PROCEDE EN PHASE GAZEUSE UTILISANT UN TEL CATALYSEUR

CORRESPONDENCE ADDRESS

Customer Number

22850

Phone: (703) 413-3000

Fax: (703) 413-2220

ENCLOSED APPLICATION PARTS

☒ Specification Number of Pages: 11

☐ CD(s), Number

☒ Drawing(s) Number of Sheets: 2

☒ Other (specify):

Application Data Sheet
White Advance Serial Number Card

METHOD OF PAYMENT

☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.

☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional Filing Fees

☐ Credit card payment form is attached to cover the Provisional Filing Fees in the amount of _____

☒ The Director is hereby authorized to charge filing fees and credit any overpayment to Deposit Account Number 15-0030

PROVISIONAL \$160.00
FILING FEE
AMOUNT

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

☒ No.

☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

1/29/04

DATE

Respectfully Submitted,

Richard L. Treanor

Registration Number: 36,379

PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

Catalyseur et procédé en phase gazeuse utilisant un tel catalyseur

La présente invention se rapporte à un catalyseur et à un procédé en phase gazeuse utilisant un tel catalyseur.

Les réactions en phase gazeuse et en particulier les réactions d'oxydation font généralement appel à des catalyseurs comprenant des éléments actifs
5 déposés sur un support inerte. Parmi ceux-ci, on peut trouver l'alumine, les gels de silice, les oxydes mixtes ou encore les argiles ou autres supports d'origine naturelle.

Dans le cas particulier des réactions d'oxychloration d'hydrocarbures et notamment de l'éthylène, à l'aide de chlorure d'hydrogène et d'air, ou
10 d'oxygène, les catalyseurs constitués d'éléments actifs déposés sur un support inerte tel l'alumine ont rencontré un grand succès.

Ainsi, les demandes de brevet EP-A 255 156, EP-A-375 202, EP-A 494 474, EP-A-657 212 et EP-A 657 213, EP-A 1 155 740 décrivent des catalyseurs pour l'oxychloration de l'éthylène comprenant des éléments actifs déposés sur
15 une alumine.

Dans les procédés d'oxychloration de l'éthylène à l'air ou à l'oxygène, il est habituel de recycler les gaz de queue, après collecte du 1,2-dichloroéthane formé et abatement de l'eau et de tout ou partie du chlorure d'hydrogène non converti, pour valoriser l'éthylène non converti et pour éviter le traitement ou la
20 mise à l'atmosphère de grandes quantités de gaz.

Dès lors qu'un gaz combustible est recyclé via un compresseur, la teneur en oxygène de ce gaz joue un rôle clé pour sauvegarder la sécurité du système. En fonction des pressions et températures rencontrées, différentes limitations en teneur en oxygène s'imposent. On comprend dès lors qu'une marche avec un
25 profil stable d'oxygène dans les gaz de queue constitue un avantage industriel important du point de vue de la sécurité et de la facilité de conduite d'un réacteur industriel et que celle-ci soit vivement recherchée.

Ainsi, on a maintenant trouvé de manière surprenante, un catalyseur permettant de maintenir constante la teneur en oxygène dans les gaz de queue et
30 donc dans les gaz recyclés.

A cet effet, la présente invention concerne un catalyseur contenant des éléments actifs déposés sur une alumine, ladite alumine contenant au moins 0,03 g de titane, exprimé sous forme métallique, par kg d'alumine sèche.

Par alumine, on entend désigner, aux fins de la présente invention, un composé de formule Al_2O_3 tel qu'il peut résulter de la calcination d'un hydrate d'alumine pouvant être par exemple représenté par la formule $AlO(OH).H_2O$.

L'alumine du catalyseur selon l'invention contient avantageusement au moins 0,03 g, de préférence au moins 0,05 g, de manière particulièrement préférée au moins 0,1 g et de manière tout particulièrement préférée au moins 0,2 g, exprimé sous forme métallique, par kg d'alumine sèche.

Par alumine sèche, on entend désigner, aux fins de la présente invention, une alumine de formule Al_2O_3 activée suite à une calcination et se caractérisant par une surface spécifique non nulle, avantageusement comprise entre 50 et 300 m^2/g .

L'alumine du catalyseur selon l'invention contient avantageusement au plus 15 g, de préférence au plus 5 g et de manière particulièrement préférée au plus 1,5 g, exprimé sous forme métallique, par kg d'alumine sèche.

La teneur en titane dans l'alumine peut être mesurée par toute technique appropriée. La teneur en titane dans l'alumine est de préférence mesurée par spectrométrie d'émission atomique avec torche à plasma (ICP-OES).

L'alumine peut être de toute origine et peut être obtenue selon tout procédé connu pour autant qu'elle satisfasse aux teneurs en titane mentionnées ci-dessus. L'alumine peut être en tout ou en partie de type η , γ , ϵ ou δ . Elle est de préférence de type γ .

L'alumine du catalyseur selon l'invention présente en outre avantageusement un diamètre moyen des particules compris entre 5 et 200 μm , de préférence entre 20 et 120 μm . Le diamètre moyen des particules est de préférence mesuré sur tamis vibrants à sec.

La surface spécifique de l'alumine mesurée suivant la méthode B.E.T à l'azote est avantageusement comprise entre 50 m^2/g et 300 m^2/g , de préférence entre 75 et 250 m^2/g et de manière particulièrement préférée entre 100 m^2/g et 210 m^2/g .

Le volume poreux de l'alumine du catalyseur selon l'invention se situe avantageusement entre 0,1 et 1 cm^3/g , de préférence entre 0,2 et 0,8 cm^3/g et de manière particulièrement préférée entre 0,25 et 0,6 cm^3/g .

Enfin, le poids spécifique par écoulement libre de l'alumine du catalyseur selon l'invention varie avantageusement entre 0,5 et 1 kg/dm³, de préférence entre 0,6 et 0,9 kg/dm³ et de manière particulièrement préférée entre 0,65 et 0,75 kg/dm³.

5 Il est à noter que l'alumine du catalyseur selon l'invention peut contenir en outre une quantité plus ou moins importante d'atomes autres que le titane, tels que des atomes d'éléments alcalins, de silicium ou de fer, ayant pu être introduits à l'une des étapes de fabrication de l'hydrate d'alumine.

Dans le catalyseur selon l'invention, les éléments actifs sont
10 avantageusement au moins au nombre de 2 et ils sont avantageusement choisis parmi le cuivre, les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les métaux de terre rare et les métaux du groupe constitué par le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine et l'or.

Les éléments actifs du catalyseur selon l'invention sont avantageusement
15 présents dans le catalyseur sous forme de sels, de préférence sous forme de chlorures.

Par métaux alcalins, on entend désigner les éléments du Groupe Ia du tableau périodique. Parmi les métaux alcalins préférés, on peut citer le
potassium, le sodium, le lithium et le césium.

20 Par métaux alcalino-terreux, on entend désigner les éléments du Groupe IIa du tableau périodique. Parmi les métaux alcalino-terreux préférés, on peut citer le magnésium, le calcium, le barium et le strontium. Le magnésium est particulièrement préféré.

Par métaux de terre rare, on entend désigner les éléments 57 à 71 du
25 tableau périodique ainsi que leurs mélanges.

Dans le catalyseur selon l'invention, les éléments actifs sont de préférence choisis parmi le cuivre, les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les
métaux de terre rare.

Dans le catalyseur selon l'invention, les éléments actifs sont de manière
30 particulièrement préférée le cuivre, éventuellement le magnésium, au moins un métal alcalin et éventuellement au moins un métal de terre rare.

De manière tout particulièrement préférée, les éléments actifs sont le
cuivre, le magnésium, au moins un métal alcalin et éventuellement au moins un
métal de terre rare.

35 De manière tout particulièrement préférée, les éléments actifs sont le cuivre, le magnésium et au moins un métal alcalin.

Les catalyseurs contenant les éléments actifs suivants ont donné de bons résultats : cuivre/magnésium/potassium, cuivre/magnésium/sodium ; cuivre/magnésium/lithium, cuivre/magnésium/césium, cuivre/magnésium/sodium/lithium, cuivre/magnésium/potassium/lithium et

5 cuivre/magnésium/césium/lithium.

La teneur en cuivre, calculée sous forme métallique, est avantageusement comprise entre 30 et 90 g/kg, de préférence entre 40 et 75 g/kg et de manière particulièrement préférée entre 50 et 70 g/kg du catalyseur.

La teneur en magnésium, calculée sous forme métallique, est

10 avantageusement comprise entre 10 et 30 g/kg, de préférence entre 12 et 25 g/kg et de manière particulièrement préférée entre 15 et 20 g/kg du catalyseur.

La teneur en métal(aux) alcalin(s), calculée sous forme métallique, est avantageusement comprise entre 0,1 et 30 g/kg, de préférence entre 0,5 et 20 g/kg et de manière particulièrement préférée entre 1 et 15 g/kg du catalyseur.

Les rapports atomiques Cu:Mg:métal(aux) alcalin(s) sont habituellement

15 1:0,1-2:0,05-2, de préférence 1:0,2-1,5:0,1-1,5 et de manière particulièrement préférée 1:0,5-1:0,15-1.

Le catalyseur selon l'invention présente avantageusement une surface spécifique mesurée selon la méthode B.E.T. à l'azote comprise entre 25 m²/g et

20 300 m²/g, de préférence entre 50 et 200 m²/g et de manière particulièrement préférée entre 75 et 175 m²/g.

Le mode d'obtention du catalyseur selon l'invention n'est pas critique en soi. Un mode d'obtention préféré consiste à imprégner une alumine selon l'invention avec une solution aqueuse renfermant les quantités désirées de sels

25 des éléments actifs du catalyseur. Différents additifs dont l'acide chlorhydrique peuvent être ajoutés à la solution aqueuse. L'imprégnation peut être réalisée en une ou plusieurs étapes. Elle est de manière préférée réalisée en une seule étape. L'imprégnation est de manière particulièrement préférée suivie d'une étape de séchage du catalyseur obtenu.

Les sels des éléments actifs utilisés pour imprégner l'alumine peuvent être des oxydes, des hydroxydes, des nitrates, des carbonates, des acétates ou des chlorures. Ils sont de manière préférée des chlorures.

30

L'imprégnation s'effectue avantageusement à une température supérieure à la température ambiante pour favoriser la solubilité des sels imprégnants.

35 L'apparition d'une phase liquide non adsorbée par le solide est avantageusement

évitée en limitant le volume de la solution imprégnante à 70 à 100 % du volume poreux de la quantité d'alumine mise en œuvre.

L'invention concerne en outre l'utilisation d'une alumine selon l'invention comme support de catalyseur selon l'invention.

5 A cet effet, l'invention concerne l'utilisation d'une alumine contenant au moins 0,03 g de titane, exprimé sous forme métallique, par kg d'alumine sèche, comme support de catalyseur.

Le catalyseur selon l'invention peut être mis en œuvre dans tout procédé faisant intervenir une réaction en phase gazeuse.

10 C'est pourquoi l'invention concerne également un procédé faisant intervenir une réaction en phase gazeuse selon lequel la réaction en phase gazeuse est catalysée par le catalyseur selon l'invention.

La réaction en phase gazeuse est de préférence une réaction d'oxydation d'un hydrocarbure, de manière particulièrement préférée une réaction
15 d'oxychloration d'un hydrocarbure contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

Parmi les hydrocarbures contenant de 1 à 4 atomes de carbone, on peut citer le méthane, l'éthane, l'éthylène, le propane, le propylène, les butènes, l'acétylène, le chloroéthane, le chloropropane, le dichlorométhane et le dichloroéthane.

20 De manière tout particulièrement préférée, la réaction en phase gazeuse est la réaction d'oxychloration de l'éthylène en 1,2-dichloroéthane.

La réaction d'oxychloration peut avoir lieu en lit fixe ou lit fluide.

Si la réaction a lieu en lit fixe, le catalyseur selon l'invention est de préférence sous la forme de granules ou de pastilles de toute forme. Si la réaction
25 a lieu en lit fluide, le catalyseur selon l'invention est de préférence sous la forme de poudre.

La réaction d'oxychloration a de préférence lieu en lit fluide.

L'oxygène moléculaire nécessaire à la réaction d'oxychloration est avantageusement introduit dans le réacteur, soit dilué, par exemple sous forme
30 d'air, soit pur. L'oxygène est de préférence introduit pur dans le réacteur.

La température à laquelle s'effectue la réaction d'oxychloration se situe habituellement entre 200 et 300 °C, de préférence entre 220 et 280 °C, de manière particulièrement préférée entre 230 et 270 °C.

La pression à laquelle est effectuée la réaction d'oxychloration n'est pas
35 critique en elle-même. Habituellement, on opère avec des pressions comprises entre 0,1 et 1 MPa et de préférence entre 0,1 et 0,8 MPa.

La vitesse de fluidisation du catalyseur selon l'invention lors de la réaction d'oxychloration n'est pas critique en elle-même. Son choix dépend essentiellement de la granulométrie du catalyseur et des dimensions de l'appareillage. Généralement, on opère avec des vitesses comprises entre 5 et 100 cm/s.

Enfin, le rapport des réactifs mis en oeuvre pour la réaction d'oxychloration est le même que celui généralement utilisé dans les procédés antérieurs. D'habitude, on opère avec un léger excès d'éthylène par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire pour réagir avec l'HCl mis en oeuvre. Toutefois, le catalyseur selon l'invention permet indifféremment de travailler avec des excès importants d'éthylène ou au voisinage de la stoechiométrie, voire même en excès d'HCl.

Le catalyseur selon l'invention présente non seulement l'avantage de procurer au procédé dans lequel il est utilisé, un profil stable de l'oxygène dans les gaz de queue et donc dans les gaz recyclés mais également d'assurer une teneur stable en éthylène dans ces gaz. Ceci représente un avantage économique car le rapport entre le chlorure d'hydrogène et l'éthylène total (recyclage compris) envoyé au réacteur est un paramètre principal de la conduite efficace d'un réacteur d'oxychloration : il détermine le rendement par le biais de la conversion. Un excès incontrôlé peut induire différents problèmes tels que de la corrosion et des prises en masse dans le cas du lit fluide. Il est aussi évident qu'une variation continue représente, pour être compensée en temps réel, une charge de travail accrue, évitée dans le cas de la présente invention.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

Exemple 1 (selon l'invention)

Un catalyseur a été préparé au départ d'une alumine hydratée du type PURAL SCC 30 commercialisée par SASOL (ex-CONDEA Chemie GmbH) qui a été calcinée de façon à obtenir une alumine sèche présentant une surface spécifique de $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette alumine contenait 1,13 g de titane, exprimé sous forme métallique, par kg d'alumine sèche. La teneur en titane a été mesurée par spectrométrie d'émission atomique avec torche à plasma (ICP-OES). Cette alumine présentait les autres caractéristiques suivantes : volume poreux = $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$; poids spécifique par écoulement libre de $0,7 \text{ kg}/\text{dm}^3$ et diamètre moyen des particules = $47 \text{ }\mu\text{m}$.

A environ 750 g de cette alumine a été ajoutée une solution aqueuse d'imprégnation comprenant à l'état dissous 162 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 144 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 17,2 g de KCl et 10,6 g de LiCl. Le solide humide a ensuite été chauffé à 180 °C pendant 18 h. 1 kg de catalyseur a été ainsi obtenu avec,

5 calculée sous forme métallique par rapport au poids total du catalyseur, une teneur en cuivre de 60 g/kg, une teneur en magnésium de 17 g/kg, une teneur en potassium de 9 g/kg et une teneur en lithium de 1,75 g/kg. Exprimée en rapport atomique, la proportion des différents métaux Cu:Mg:K:Li était de 1:0,74:0,24:0,26.

10 Exemple 2 (selon l'invention)

Environ 16 tonnes du catalyseur préparé suivant la méthode détaillée à l'exemple 1 ont été disposées dans un réacteur d'oxychloration industriel de l'éthylène en lit fluide en 1,2-dichloroéthane.

Dans ce réacteur, les gaz ont été introduits par le bas à travers un dispositif

15 de distribution des gaz. Les conditions opératoires dans lesquelles a été réalisé l'exemple 2 sont les suivantes :

- débit des réactifs (t/h) : $\text{C}_2\text{H}_4/\text{HCl}/\text{O}_2$: 2,7/7,5/1,9

- température : 246 °C

- pression : 0,49 MPa

20 - vitesse de fluidisation : 33 cm/s

- temps de contact : 26 s.

Les paramètres de marche de la réaction d'oxychloration ont été observés pendant 24 heures et sont illustrés à la figure 1 qui représente la variation de la teneur (% en volume) en oxygène (tracé A) ainsi que de la teneur en éthylène

25 (% en volume) (tracé B) dans les gaz de queue pendant une durée de 24 heures (l'abscisse représente le moment en hh.mm). On peut y voir que les teneurs en oxygène et en éthylène dans les gaz de queue sont restées raisonnablement constantes au cours du temps.

Exemple 3 (comparatif)

30 Un catalyseur a été préparé selon le même mode opératoire qu'à l'exemple 1 au départ d'une alumine hydratée du type PURAL SCC 30 commercialisée par SASOL (ex-CONDEA Chemie GmbH) qui a été calcinée de façon à obtenir une alumine sèche présentant une surface spécifique de 180 m²/g. A la différence de l'alumine selon l'exemple 1, l'alumine concernée dans l'exemple 3 contenait

35 0,015 g de titane, exprimé sous forme métallique, par kg d'alumine sèche. La teneur en titane a également été mesurée par spectrométrie d'émission atomique

avec torche à plasma (ICP-OES). Cette alumine présentait les autres caractéristiques suivantes : volume poreux = $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$; poids spécifique par écoulement libre de $0,70 \text{ kg}/\text{dm}^3$ et diamètre moyen des particules = $46 \mu\text{m}$.

Exemple 4 (comparatif)

- 5 Environ 16 tonnes du catalyseur préparé suivant la méthode détaillée à l'exemple 3 ont été disposées dans le même réacteur que celui décrit à l'exemple 2.

Dans ce réacteur, les gaz ont été introduits par le bas à travers un dispositif de distribution des gaz. Les conditions opératoires dans lesquelles a été réalisé l'exemple 4 sont les suivantes :

- 10 - débit des réactifs (t/h) : $\text{C}_2\text{H}_4/\text{HCl}/\text{O}_2$: 3/8,5/2,1
- température : 250°C
- pression : $0,52 \text{ MPa}$
- vitesse de fluidisation : 33 cm/s
15 - temps de contact : 26 s.

Les paramètres de marche de la réaction d'oxychloration ont été observés pendant 24 heures et sont illustrés à la figure 2 qui représente la variation de la teneur (% en volume) en oxygène (tracé A) ainsi que de la teneur en éthylène (% en volume) (tracé B) dans les gaz de queue pendant une durée de 24 heures (l'abscisse représente le moment en hh.mm). La variation de la teneur en oxygène dans les gaz de queue fut impressionnante. Elle est passée régulièrement très rapidement de moins de 0,8 à plus de 2 % en volume et vice-versa, exigeant de l'opérateur des corrections incessantes pour ne pas déclencher l'unité par des sécurités automatiques. La teneur en éthylène dans les gaz de queue a également montré des variations brutales rapides entre 6-7 % en volume et plus de 9 % en volume.

REVENDEICATIONS

1 - Catalyseur contenant des éléments actifs déposés sur une alumine, ladite alumine contenant au moins 0,03 g de titane, exprimé sous forme métallique, par kg d'alumine sèche.

5 2 - Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alumine contient au plus 15 g de titane, exprimé sous forme métallique, par kg d'alumine sèche.

10 3 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que l'alumine contient au moins 0,05 g de titane, exprimé sous forme métallique, par kg d'alumine sèche.

4 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'alumine contient au plus 5 g, exprimé sous forme métallique, par kg d'alumine sèche.

15 5 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les éléments actifs sont au moins au nombre de 2, et sont choisis parmi le cuivre, les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les métaux de terre rare et les métaux du groupe constitué par le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine et l'or.

20 6 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les éléments actifs sont choisis parmi le cuivre, les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les métaux de terre rare.

7 - Catalyseur selon l'une quelconque de revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les éléments actifs sont le cuivre, le magnésium et au moins un métal alcalin.

25 8 - Utilisation d'une alumine contenant au moins 0,03 g de titane, exprimé sous forme métallique, par kg d'alumine sèche, comme support de catalyseur.

9 - Procédé faisant intervenir une réaction en phase gazeuse caractérisé en ce que la réaction en phase gazeuse est catalysée par un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la réaction en phase gazeuse est une réaction d'oxydation d'un hydrocarbure.

11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 10, caractérisé en ce que la réaction en phase gazeuse est une réaction d'oxychloration d'un hydrocarbure contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que la réaction en phase gazeuse est la réaction d'oxychloration de l'éthylène en 1,2-dichloroéthane.

ABREGE

Catalyseur et procédé en phase gazeuse utilisant un tel catalyseur

Catalyseur contenant des éléments actifs déposés sur de l'alumine contenant au moins 0,03 g de titane, exprimé sous forme métallique, par kg d'alumine sèche.

Procédé faisant intervenir une réaction en phase gazeuse catalysée par un tel catalyseur.

Figure 1.

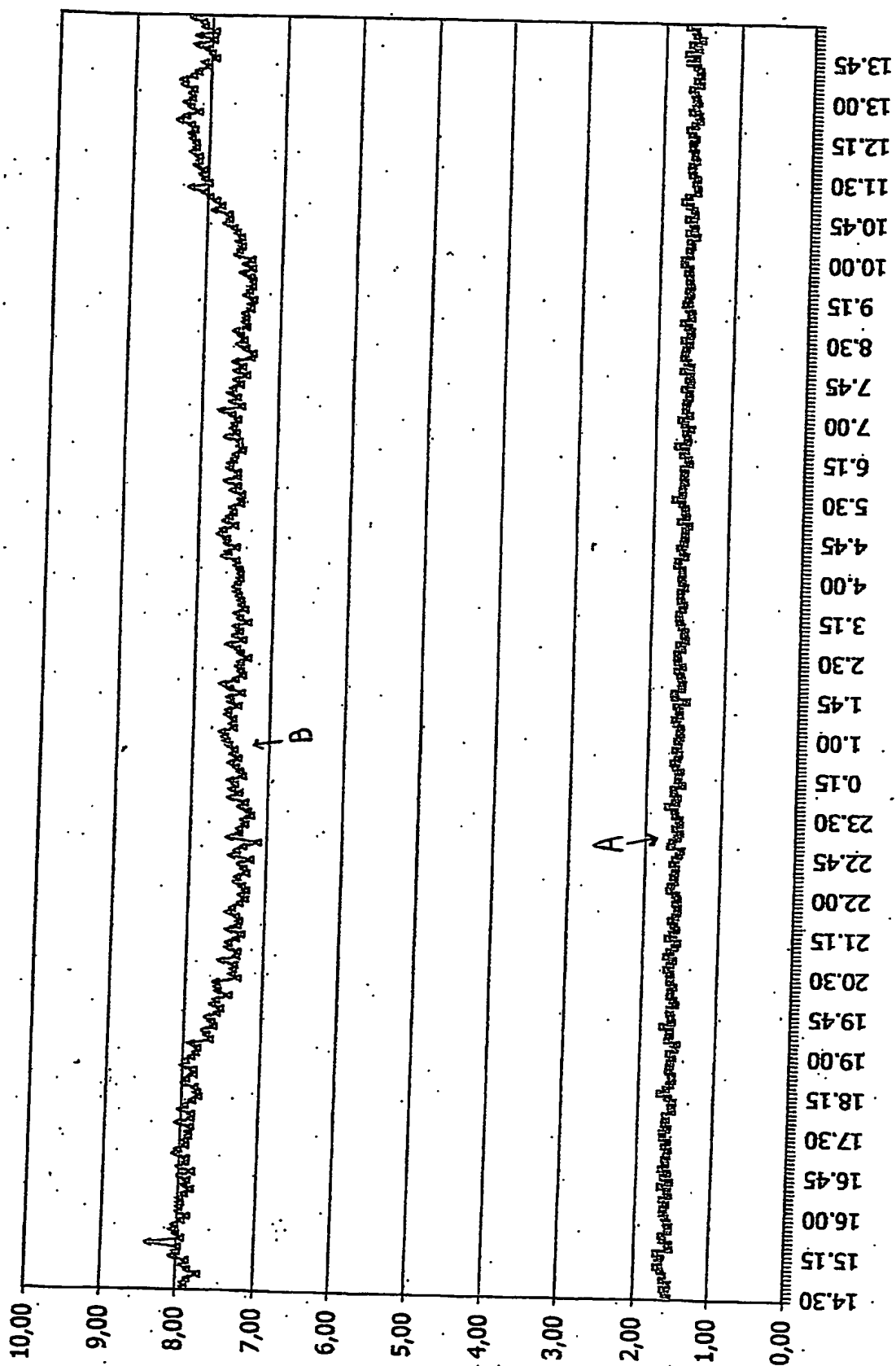


Figure 1

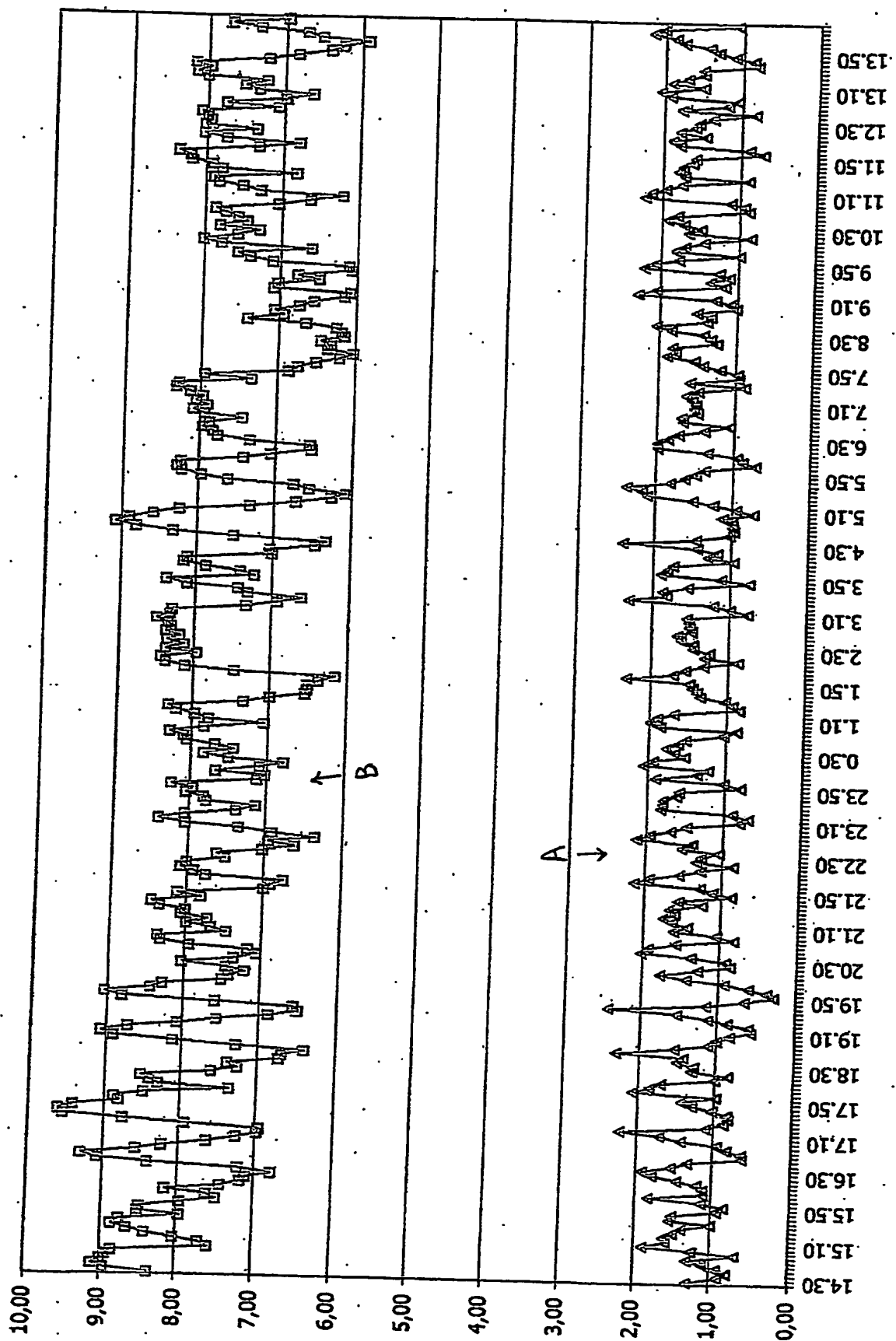


Figure 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.